Optische Untersuchungen über Diketohydrindenderivate und ihre Salze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Fritz Gajewski

aus **Pillau.**

ACAD. LOCOMAT BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 24. Juni 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

sage ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für das mir stets bewiesene Wohlwollen und das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

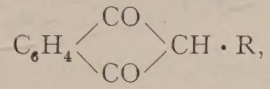
Inhaltsangabe.

Seite

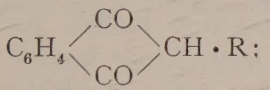
Einleitung 9
Experimenteller Teil 11
I. Echte, strukturell unveränderliche Diketohydrindene 11
Dimethyldiketohydrinden 11
Chlormethyldiketohydrinden 11
Brommethyldiketohydrinden 11
Jodmethyldiketohydrinden 11
Dichlordiketohydrinden 12
Dibromdiketohydrinden 12
Dijoddiketohydrinden 13
Chlorphenyldiketohydrinden 13
Benzoylmethyldiketohydrinden 13
Optische Untersuchungen 14
II. Oxindonderivate 15
Salze aus Oxindoncarbonsäureester 15
Oxindoncarbonsäureester 18
Methoxindoncarbonsäureester 18
Benzoylindoncarbonsäureester 19
Benzoylphenyloxindon 20
Merkurichloriddiketohydrindencarbonsäureester 20
Quecksilberdiketohydrindencarbonsäureester 21
4-Chlorphtalsäurediäthylester 22
Natrium-4-Chloroxindoncarbonsäureester 23
4-Chloroxindoncarbonsäureester 24
Acetyldiketohydrinden 24
Salze aus Acetyldiketohydrinden 25
Merkurichloridacetyldiketohydrinden 27
Optische Untersuchungen 28
III. Spezieller optischer Vergleich der Salze 31
Zusammenfassung 39

Einleitung.

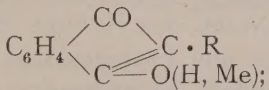
Wie bereits bekannt, sind echte Diketohydrindenderivate von der Form



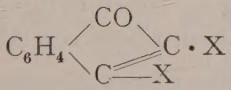
z. B. Methyl- und Phenyldiketohydrinden farblos, bilden aber intensiv farbige Alkalisalze. Farbig ist dagegen der sogen. Diketohydrindencarbonsäureester und zwar, gleich seinen Salzen, intensiv gelb. Diese Erscheinungen sind bereits von Zortman[1]) untersucht und erklärt worden; alle echten Diketohydrindene sind demnach farblos; ihre farbigen Formen sind enolisiert, also Oxindone, und entsprechen den farbigen Dichlor- und Dibromindonen.



Diketohydrinden



Oxindone

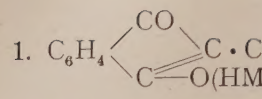
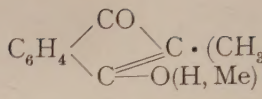


Indone.

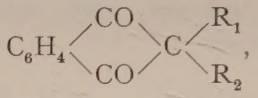
Demnach ist also der gelbe sogen. Diketohydrindencarbonsäureester Oxindoncarbonsäureester. Er ist eine echte Säure und von derselben Struktur wie seine Salze (1), dagegen sind Methyl- und Phenyldiketohydrinden Pseudosäuren; ihre Salze sind isomerisiert als Derivate des Methyl- und Phenyloxindons (2)

---

[1]) Zortman, Inaug.-Diss., Leipzig 1908.

1.  ; 2. 

Durch vorliegende Arbeit werden diese Anschauungen gestützt, aber auch nicht unerheblich weiter entwickelt. Zunächst sollten zahlreiche echte, strukturell unveränderliche (nicht isomerisierbare) Diketohydrindene ohne bewegliche H-Atome, also von der Formel



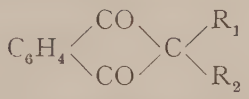
optisch genau untersucht werden und dadurch zugleich die auxochrome Wirkung der verschiedenen Substituenten festgestellt werden.

Sodann wurde der sogen. Diketohydrindencarbonsäureester und das Acetyldiketohydrinden untereinander und mit ihren Salzen in derselben Weise verglichen.

Endlich wurde die wichtige Frage behandelt, ob die sämtlich intensiv gelben Salze dieser beiden letztgenannten Verbindungen mit verschiedenen Metallen auch in undissoziiertem Zustande optisch völlig identisch sind, ob also die Natur des Kations einen merklichen Einfluß auf die Farbe und Farbintensität besitzt. Diese Frage konnte hier besonders scharf beantwortet werden, weil alle Alkali- und Erdalkalisalze des sogen. Diketohydrindencarbonsäureesters und des Acetyldiketohydrindens von Alkohol in genügender Menge gelöst werden.

Experimenteller Teil.

I. Echte, strukturell unveränderliche Diketohydrindene.



Dimethyldiketohydrinden,

bereits von Wislicenus[1]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriummethyldiketohydrinden erhalten, bildet schneeweiße Kristalle vom Schmelzpunkt 107—108°.

Chlormethyldiketohydrinden

wurde nach Zortman[2]) durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung des roten Natriummethyldiketohydrindens in farblosen Blättchen erhalten, die bei 78—79° schmelzen.

Brommethyldiketohydrinden[3])

bildet sich auf gleiche Weise mit Bromwasser. Weiße glänzende Blättchen, die bei 90° schmelzen.

Jodmethyldiketohydrinden,

bisher noch nicht dargestellt, fällt aus der wässrigen Natriumsalzlösung durch Jod-Jodkaliumlösung aus. Kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 125° schmelzen. Es wird zum Unterschiede von den beiden anderen Halogenderivaten durch Licht langsam zersetzt; so werden z. B. Alkohol- und

---

[1]) Ann. Chem. **252**, 86.

[2]) Zortman, Inaug.-Diss., Leipzig 1908.

[3]) Ann. Chem. **252**, 86.

Chloroformlösungen schon im zerstreuten Tageslicht zersetzt. Die Lösungen werden bald braun, resp. violett, sind aber im Dunkeln unbegrenzt haltbar.

Analyse: 0,1408 g Sbst.: 0,1146 g AgJ
$C_{10}H_7O_2J$ Ber.: J 44,39 Gef. J 43,96.

Dichlordiketohydrinden

entsteht nicht nur nach Zincke und Gerland[1]) durch Einwirkung von Chlor auf Chloroxynaphtochinon, sondern auch aus Natriumacetyldiketohydrinden durch Chlor statt des erwarteten Acetylchlordiketohydrindens.

Denn das auf letzterem Wege erhaltene Produkt erwies sich durch den Schmelzpunkt 125°, und die Analyse als Dichlordiketohydrinden.

Analyse: 0,1745 g Sbst.: 0,2340 g AgCl
0,1266 g Sbst.: 0,1690 g AgCl
$C_9H_4O_2Cl_2$ Ber.: Cl 32,99 Gef. Cl 33,16 33,01.

Dibromdiketohydrinden

entsteht auf gleiche Weise wie das Dichlorderivat. Zincke und Gerland[2]) erhielten es aus Bromamidonaphtochinonimid durch Einwirkung von Brom, Wislicenus[3]) ebenso aus Diketohydrinden.

Man erhält es auch aus Acetyldiketohydrinden durch Erwärmen mit ca. 4 Mol. Brom in Eisessiglösung auf 100°. Unter Entweichen von Bromwasserstoffdämpfen wird die Lösung entfärbt und scheidet dann auf Zusatz von Wasser das Dibromdiketohydrinden aus. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 176—177°. Auch löst es sich in Natronlauge unter Entwickelung von Bromoformdämpfen mit gelbroter Farbe auf.

---

[1]) Berl. Ber. **21,** 498, 2390.
[2]) Berl. Ber. **20,** 3216.
[3]) Ann. Chem. **246,** 354.

Nach allen diesen Eigenschaften ist es identisch mit dem von obigen Autoren erhaltenen Produkt.

Dijoddiketohydrinden

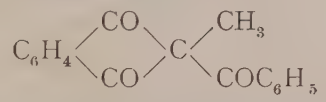
entsteht, wenn eine heiße wässrige Lösung von Natriumacetyldiketohydrinden mit konz. heißer Jod-Jodkaliumlösung versetzt wird. Nach dem Erkalten hat sich das Dijodderivat in feinen Kristallen abgeschieden, die nach dem Umkristallisieren aus viel Eisessig bei 199° unter Zersetzung schmelzen.

Es wird durch Natronlauge zersetzt, wobei Jodoformgeruch auftritt, und ist somit identisch mit dem von Flatow[1]) durch Einwirkung von Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester erhaltenen Körper.

Chlorphenyldiketohydrinden[2])

nach Zortman[3]) durch Einleiten von Chlor in die wässrige Natriumsalzlösung erhalten, bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schneeweiße Blättchen.

Benzoylmethyldiketohydrinden.



9 g Natriummethyldiketohydrinden und 7 g Benzoylchlorid werden mit etwa 50 g Chloroform auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, bis die rote Farbe des Natriumsalzes verschwunden ist. Die Chloroformlösung wird vom abgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Die resultierende Kristallmasse wird durch Kristallisation aus verd. Alkohol in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 127°—128° erhalten.

---

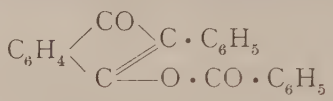
[1]) Berl. Ber. **33,** 2435.
[2]) Berl. Ber. **26,** 2580.
[3]) Zortman, Inaug.-Diss., Leipzig 1908.

Es ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Ligroin und Petroläther schwer löslich.

Analyse: 0,1520 g Sbst.: 0,4295 g CO_2: 0,0632 g H_2O.

$C_{17}H_{12}O_3$ Ber. C 77,25 H 4,57
Gef. C 77,06 H 4,65.

Mit Natronlauge findet eine tief gehende Zersetzung statt. Es entstand dabei ein farbloser Körper, der bei 58° schmolz und nicht näher untersucht wurde, nicht aber Benzoesäure und Methyldiketohydrinden, die beide entstehen sollten, wenn der Körper ein Oxindonderivat



wäre.

Der optische Vergleich der echten Diketohydrindene

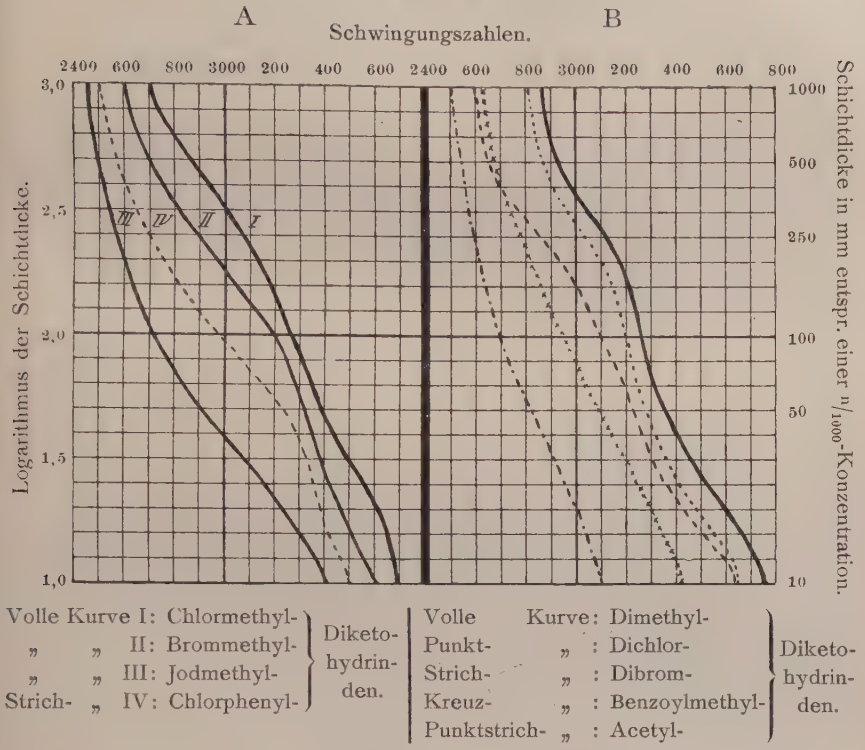
geschah durch Aufnahme der Absorptionsspektren mit einem Quarzspektrographen nach Hartley bezw. Baly und Desch; die Kurven sind in der bekannten Weise gezeichnet.

Tafel I A und B zeigt die Spektren der echten Diketohydrindenderivate, die hiernach sämtlich allgemeine Absorption besitzen.

Tafel A und B zeigen die auxochrome Wirkung der Halogene in der bekannten Reihenfolge — Cl, Br, J und auch, daß Phenyl im Chlorphenyldiketohydrinden I A eine stärkere Absorption bewirkt als wie das Methyl im Chlormethyldiketohydrinden I A.

Ferner zeigen beide Tafeln, daß Halogen stärker auxochrom wirkt als Alkyl, denn Chlor- und Brommethyldiketohydrinden in I A absorbieren mehr als Dimethyldiketohydrinden in I B. Dagegen bewirkt auffallenderweise die Einführung eines zweiten Halogens keine weitere auxochrome Wirkung mehr, wie aus beiden Tafeln ersichtlich ist.

Tafel I.



Volle Kurve I: Chlormethyl-
„ „ II: Brommethyl-
„ „ III: Jodmethyl-
Strich- „ IV: Chlorphenyl-
} Diketohydrinden.

Volle Kurve: Dimethyl-
Punkt- „ : Dichlor-
Strich- „ : Dibrom-
Kreuz- „ : Benzoylmethyl-
Punktstrich- „ : Acetyl-
} Diketohydrinden.

Sämtlich in Alkohol.

Acetyl- und Benzoylmethyldiketohydrinden absorbieren nach I B wie die anderen echten Diketohydrindene ebenfalls nur allgemein, womit ihre Natur als echte Ketone erwiesen ist.

II. Oxindonderivate.

Salze aus Oxindonkarbonsäureester.

Das Natriumsalz entsteht nach Wislicenus[1]) durch Kondensation von Phtalsäureester und Essigester mittels

[1]) Ann. Chem. **246**, 349.

Natrium. Da es das Ausgangsmaterial zur Darstellung des freien Esters und mehrerer anderer Salze war, stellte ich es mir durch öfteres Umkristallisieren aus viel Alkohol möglichst rein dar. Feine, gelbe Nädelchen.

Das Kaliumsalz fällt nach Zusatz von alkoholischem Kaliumhydrat zu einer Lösung des Esters in Alkohol als Kristallmehl. Aus siedendem Alkohol, dem man während des Siedens bis zur Lösung des Salzes tropfenweise Wasser hinzufügt, scheidet sich das Salz beim Erkalten in schönen feinen Nadel ab.

Analyse: 0,2536 g Sbst.: 0,0834 g K_2SO_4
0,3122 g Sbst.: 0,1054 g K_2SO_4.

$C_{12}H_9O_4K$ Ber. K 15,28 Gef. K 14,91; 15,16.

Das Rubidiumsalz erhält man wie das Kaliumsalz.

Analyse: 0,3037 g Sbst.: 0,1327 g Rb_2SO_4
0,2712 g Sbst.: 0,1184 g Rb_2SO_4.

$C_{12}H_9O_4Rb$ Ber. Rb 28,26 Gef. Rb 27,91; 27,95.

Das Caesiumsalz wird analog erhalten, muß aber aus der alkoholischen Lösung durch Äther gefällt werden.

Analyse: 0,1036 g Sbst.: 0,0525 g Cs_2SO_4
0,2100 g Sbst.: 0,1065 g Cs_2SO_4.

$C_{12}H_9O_4Cs$ Ber. Cs 37,97 Gef. Cs 37,22; 37,22.

Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine benzolische Lösung des Esters, oder auch beim Überleiten über den trocknen Ester. An der Luft und über H_2SO_4 verliert es leicht Ammoniak.

Analyse: 0,3873 g Ester wogen nach dem Darüberleiten von NH_3 0,4191 g, entspr. 0,0318 g NH_3.
0,5174 g Sbst. verbrauchten nach der Destillation mit NaOH 22,00 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.

$C_{12}H_{10}O_4NH_3$ Ber. NH_3 7,25 Gef. NH_3 7,58; 7,25.

Das Lithiumsalz kristallisiert aus einer heißen wässrigen Lösung des Natriumsalzes nach Zusatz konz. Lithiumchloridlösung beim Erkalten in feinen Nadeln aus. Es ist in Wasser schwieriger, aber in Alkohol leicht löslich und deutlich heller als die übrigen Alkalisalze.

Analyse: 0,4880 g Sbst.: 0,1150 g Li_2SO_4.

$C_{12}H_9O_4Li$ Ber. Li 3,13 Gef. Li 3,04.

Das Calciumsalz erhält man wie das Lithiumsalz mit Calciumchloridlösung in gelben Kristallen mit 4 Mol. Kristallwasser, das bei 120—130° entweicht.

Analyse: 0,1955 g Sbst.: 0,0472 g $CaSO_4$
0,2016 g Sbst.: 0,0510 g $CaSO_4$: 0,0256 g H_2O
0,4764 g Sbst.: 0,0620 g H_2O.

$C_{24}H_{18}O_8Ca \cdot 4H_2O$ Ber. Ca 7,35 H_2O 13,20
Gef. Ca 7,29; 7,45 H_2O 13,01; 12,70.

Das Strontiumsalz entsteht auf gleiche Weise in feinen glänzenden Nädelchen mit $2^1/_2$ Mol. Kristallwasser.

Analyse: 0,1491 g Sbst.: 0,0474 g $SrSO_4$
0,2314 g Sbst.: 0,0744 g $SrSO_4$: 0,0190 g H_2O
0,4230 g Sbst.: 0,0346 g H_2O.

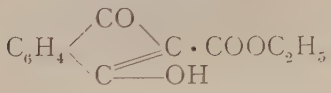
$C_{24}H_{18}O_8Sr \cdot 2^1/_2H_2O$ Ber. Sr 15,46 H_2O 7,95
Gef. Sr 15,17; 15,34 H_2O 8,21; 8,18.

Das Bariumsalz bildet sich ebenso. Beim Erkalten gesteht die Lösung zu einer Gallerte. Von der Mutterlauge abgesogen und mehrmals mit Alkohol gekocht, stellt es ein amorphes, gelbes Pulver dar.

Analyse: 0,2071 g Sbst.: 0,0935 g $BaSO_4$
0,0898 g Sbst.: 0,0394 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{18}O_8Ba$ Ber. Ba 26,87 Gef. Ba 26,57; 26,23.

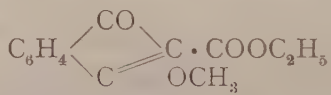
Oxindoncarbonsäureester.



Der sogenannte Diketohydrindencarbonsäureester wurde nach Wislicenus[1]) dargestellt, und zwar, da er sich beim Umkristallisieren leicht in CO_2 und Diketohydrinden spaltet, aus dem vorher sorgfältig gereinigten Natriumsalze. Vor seiner Verwendung zu optischen Zwecken wurde er noch einmal in wenig reinstem Chloroform gelöst, diese Lösung filtriert und im Vakuum über P_2O_5 eingedunstet und getrocknet.

Alkylierung des Oxindoncarbonsäureesters. Daß das Silbersalz des Esters mit Jodmethyl außer dem stabilen, farblosen Methyldiketohydrindencarbonsäureester noch einen primären, gelben unbeständigen Ester liefert, wurde bereits von Zortman[2]) beobachtet.

Dieser labile Methoxindoncarbonsäureester



entsteht wenigstens annähernd rein unter folgenden Bedingungen:

2 g Silbersalz wurden bei $+5^0$ bis $+10^0$ mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden digeriert und das Filtrat vom Jodsilber möglichst rasch im Vakuum über P_2O_5 eingedampft und getrocknet. Die zurückbleibende intensiv gelbe Kristallmasse, die bei 58—61° schmolz, wurde in Chloroform gelöst und wieder eingedunstet. Alsdann schieden sich am oberen Teile des Gefäßes farblose Kristalle des Methyldiketohydrindencarbonsäureesters vom Schmelzpunkte 72° ab, während am Boden des Gefäßes eine undeutlich kristallisierte Masse zurückblieb, die bei 55—56° schmolz

[1]) Ann. Chem **246**, 350.

[2]) Inaug.-Dissert., Leipzig 1908.

und der Analyse zufolge den isomeren Methoxindoncarbonsäureester, obgleich sicher nicht in reinem Zustande, darstellt.

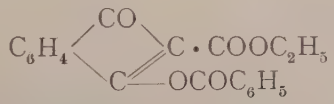
0,2074 g Sbst.: 0,5072 g CO_2 : 0,0964 g H_2O
0,2142 g Sbst.: 0,5241 g CO_2 : 0,0994 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_3$ Ber. C 67,21 H 5,21
Gef. C 66,70; 66,73 H 5,20; 5,21.

Daß dieses gelbe Produkt immer noch unrein ist und der reine Sauerstoffester bei noch niedrigerer Temperatur schmelzen wird, bewies die Tatsache, daß ein durch fraktioniertes Ausfällen mit Petroläther aus Benzollösung erhaltenes Produkt nach dem Abpressen auf Ton bei 38—41° schmolz, und daß sich bei derartiger fraktionierter Kristallisation noch immer eine kleine Menge des farblosen Esters abschied.

Versuche, diesen gelben Ester in den farblosen überzuführen, mißlangen. Beim Erhitzen auf 50—55° wurde der Ester selbst nach längerer Zeit nicht verändert: bei 100° schossen lange farblose Nadeln aus, die sich durch den Schmelzpunkt von 129° als Diketohydrinden erwiesen, ein Beweis, daß das Methyl an Sauerstoff gebunden ist, denn sonst hätte Methyldiketohydrinden entstehen müssen.

Benzoyloxindoncarbonsäureester

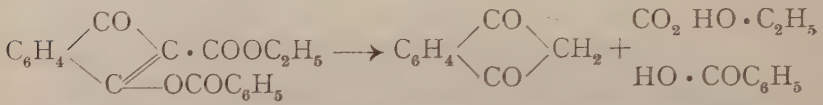


10 g Silberdiketohydrindencarbonsäureester und 4 g Benzoylchlorid werden mit 30—40 g Benzol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis der entstandene Niederschlag von Jodsilber keine dunkleren Partikelchen von unangegriffenem Silbersalz mehr erkennen läßt. Aus der filtrierten Lösung wird das Benzoylderivat durch Petroläther als orangefarbenes Kristallmehl ausgefällt und durch Umkristallisieren aus Benzol in würfelförmigen Kristallen erhalten, die bei 145—148° schmelzen.

Analyse: 0,1674 g Subst.: 0,4352 g C; 0,0672 g H_2O

$C_{19}H_{14}O_5$ Ber. C 70,78 H 4,38
Gef. C 70,90 H 4,49.

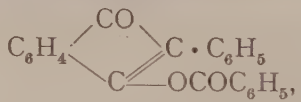
Durch heiße Natronlauge wird das Benzoylderivat zunächst im Sinne der Gleichung:



in Benzoesäure und Diketohydrinden gespalten, wobei aber das primär gebildete Diketohydrinden durch die Wirkung des Alkalis sofort in Bindon übergeht. Denn die alkalische Lösung wird violett und enthält Natriumbindon; beim Ansäuern der heißen Lösung wird zuerst Bindon (Smp. 210°) gefällt: aus der Mutterlauge scheidet sich beim Erkalten Benzoesäure aus.

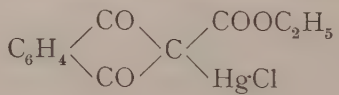
Benzoylphenyloxindon[1])

entspricht dem aus Phenyldiketohydrinden und Benzoylchlorid erhaltenen Benzoylphenyloxindon



das ebenfalls orange ist und bei 168° schmilzt.

Merkurichlorid-Diketohydrindencarbonsäureester



erhält man, wenn man eine Lösung von 5 g Quecksilberchlorid in 400 g Wasser mit einer Lösung von 5 g des Natriumsalzes in einem Liter Wasser vermischt und 2—3 Tage sich selbst überläßt. Nach dieser Zeit hat sich die

[1]) Berl. Ber. **28**, 1390.

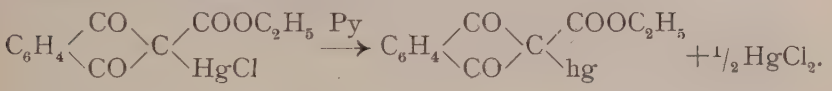
Verbindung in Form von schönen, farblosen, würfelförmigen Kristallen abgeschieden, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen analysenrein sind

0,2364 g Subst.: 0,1208 g HgS
0,2354 g Subst.: 0,1210 g HgS
0,2410 g Subst.: 0,0820 g AgCl

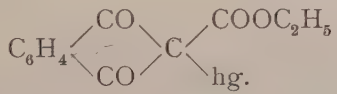
$C_{12}H_9O_4 \cdot HgCl$ Ber. Hg 44,20 Cl 7,84
Gef. Hg 44,03; 44,29 Cl 8,40.

Die Verbindung schmilzt bei 240—245° (unkorr.) und ist in den üblichen Lösungsmitteln nicht, aber reichlich in Pyridin mit intensiv gelber Farbe löslich. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich aus dieser Lösung lange, spießige Nadeln ab, die völlig identisch sind mit dem von Lange[1]) aus Quecksilberchlorid und Pyridin erhaltenen Pyridinquecksilberchlorid $HgCl_2(C_5H_5N)_2$. (Ber. Hg 57,27; Gef. 57,56).

Die wässrige Pyridinlösung enthält den nach folgender Gleichung gebildeten:



Quecksilberdiketohydrindencarbonsäureester.



Schüttelt man die wässrige Py-Lösung zwecks Entfernung des überschüssigen Pyridins öfter mit Benzol, so fällt der Ester in Form seiner gelben kristallinischen Pyridinverbindung aus. Wird nun diese Suspension in Wasser längere Zeit auf 60—70° erhitzt, so hinterbleibt die rein weiße Hg-Verbindung.

Direkt erhält man den Quecksilberdiketohydrindencarbonsäureester, wenn eine Lösung von 3 g Natriumsalz in 500 g Wasser mit einer Lösung von 3 g Quecksilberacetat

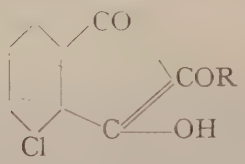
[1]) Berl. Ber. **21**, 1586.

in 500 g Wasser versetzt wird. Er fällt dann sofort als rein weißer Niederschlag aus, der nach dem Waschen und Trocknen analysenrein ist.

Analyse: 0,2372 g Sbst.: 0,0876 g HgS
0,2537 g Sbst.: 0,0930 g HgS

$C_{24}H_{18}O_8Hg$ Ber. Hg 31,54 Gef. Hg 31,80; 31,59.

Chloroxindoncarbonsäureester



und seine Derivate.

4-Chlorphtalsäurediäthylester,

der zur Darstellung des Chloroxindoncarbonsäureesters nötig ist, konnte erst folgendermaßen erhalten werden:

4-Nitrophtalsäure, nach Miller[1]) durch Nitrieren von Phtalsäure gewonnen, wurde in Alkohol gelöst und mittels Salzsäuregas in den Ester übergeführt. Letzterer wurde nach A. v. Baeyer[2]) durch Zink und Salzsäure zu 4-Amidophtalsäureester reduziert und dieser folgendermaßen über die Diazoverbindung in den 4-Chlorphtalsäureester verwandelt:

20 g 4-Amidoester wurden in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst, 25 ccm H_2O hinzugefügt und unter guter Kühlung bei —5 bis —10° mit der berechneten Menge Natriumnitrit (6—6,5 g) diazotiert. Hierbei schieden sich dunkelrote, harzige Flocken ab, die durch Filtrieren durch Glaswolle entfernt wurden. Das Filtrat wurde jetzt mit frisch gefälltem Kupferpulver in kleinen Portionen so lange versetzt, bis die Gasentwickelung aufhörte. Das am Boden des Gefäßes im Kupferpulver befindliche und mit diesem

[1]) Ann. Chem. **208**, 223.
[2]) Berl. Ber. **10**, 1079.

einen Schwamm bildende Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen, der tiefrotbraune Auszug erst mit Natriumcarbonat und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei der Ester unter 16—18 mm Druck bei 184° als farb- und geruchloses Öl überging: die Ausbeute betrug etwa 8—10% der angewandten Phtalsäure.

Analyse: 0,1523 g Sbst.: 0,0876 g AgCl
0,1734 g Sbst.: 0,0956 g AgCl
$C_{12}H_{13}O_4Cl$ Ber. Cl 13,82 Gef. Cl 14,07; 13,63.

Natrium-4-Chloroxindoncarbonsäurester.

10 g 4-Cl-Phtalsäureester und 1,8 g Natrium wurden mit 8—10 g Essigester auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, bis das Ganze eine feste Masse geworden war. Das nach dem Erkalten und Auswaschen mit Äther zurückbleibende gelbe Natriumsalz löst sich in Wasser schwerer als das Salz des Cl-freien Esters und kristallisiert daraus erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure in warzenförmigen Kristalldrusen. Es enthält 2 Mol. Kristallwasser, das beim Erhitzen auf 120° entweicht. Das durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des 4-Cl-Oxindoncarbonsäureesters mit Natriumäthylat gebildete und mit Äther ausgefällte Salz ist wasserfrei.

Analyse: 0,5687 g Sbst. verloren 0,0661 g H_2O
0,2053 g Sbst. „ 0,0232 g H_2O
0,3404 g Sbst. „ 0,0374 g H_2O.

$C_{12}H_8O_4ClNa \cdot 2H_2O$ Ber. H_2O 11,59
Gef. H_2O 11,62; 11,30; 10,99.

Der Natriumgehalt der wasserfreien Verbindung:

0,2134 g Sbst.: 0,0537 g Na_2SO_4
0,1821 g Sbst.: 0,0478 g Na_2SO_4
$C_{12}H_8O_4ClNa$ Ber. Na 8,4 Gef. Na 8,16; 8,51.

Das Silbersalz wird durch Silbernitrat aus der wässrigen Lösung des 4-Cl-Natriumsalzes als in Wasser sehr schwer lösliches mikrokristallinisches Pulver gefällt.

Analyse: 0,1634 g Sbst.: 0,0647 g AgCl

$C_{12}H_8O_4ClAg$ Ber. Ag 30,03 Gef. Ag 29,81.

4-Chloroxindoncarbonsäureester

wird aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure in feinen Nädelchen gefällt, die nach dem Filtrieren und Waschen rein sind.

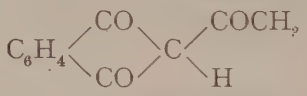
Analyse: 0,2289 g Sbst.: 0,1248 g AgCl

0,1576 g Sbst.: 0,0873 g AgCl

$C_{12}H_9O_4Cl$ Ber. Cl 14,04 Gef. Cl 13,48 13,70.

Er schmilzt scharf bei 112°, ist in Wasser teilweise mit grüngelber Farbe löslich und ist im übrigen dem einfachen Ester sehr ähnlich.

Acetyldiketohydrinden



wurde von Schwerin[1]) durch Kondensation von Phtalsäureäthylester und Aceton mittels Natriumäthylat erhalten, entsteht aber leichter, wenn statt Natriumäthylat metallisches Natrium angewandt wird. Die Reaktion geht hierbei schon in der Kälte so lebhaft vor sich, daß sie meist durch Kühlung gemäßigt werden muß. Zum Schluß erhitzt man noch eine Stunde auf dem Wasserbade und behandelt dann das Reaktionsprodukt weiter nach Schwerin.

Gelbliche Kristallnadeln, die scharf bei 110° schmelzen, und ihre gelbliche Farbe bei allen weiteren Reinigungsversuchen beibehalten. Dies ist deshalb zu betonen, weil

[1]) Berl. Ber. **27**, 104.

Bülow[1]) ein farbloses Isomeres des Acetyldiketohydrindens gefunden haben will, als er bei der Darstellung von Phtalylacetylaceton aus Natriumacetylaceton und Phtalylchlorid das als Nebenprodukt erhaltene Acetyldiketohydrinden aus Alkohol umkristallisierte. Dieses farblose Acetylderivat soll beim Umkristallisieren wieder ins gelbe übergehen. Ich habe indeß bei dreimaligem Wiederholen der Bülowschen Versuche ein farbloses Derivat nicht erhalten können und glaube, daß die angebliche Farblosigkeit des Produktes auf Täuschung beruht, da auch das schwach gelbliche Acetylderivat in dünnen Kriställchen, wie sie beim raschen Auskristallisieren entstehen, bisweilen fast farblos erscheint.

Salze aus Acetyldiketohydrinden.

Das Natriumsalz erhält man, wenn eine alkoholische Lösung von Acetyldiketohydrinden mit alkoholischer Natronlauge versetzt wird. Auf Zusatz von Äther fällt das Salz in feinen Nadeln aus.

Analyse: 0,2022 g Sbst.: 0,0683 g Na_2SO_4
0,2742 g Sbst.: 0,0900 g Na_2SO_4
0,2590 g Sbst.: 0,0830 g Na_2SO_4,

$C_{11}H_7O_3Na$ Ber. Na 10,97
Gef. Na 10,95; 10,64; 10,39.

Das Kaliumsalz fällt als gallertartige Masse aus, die sehr schwer in Alkohol löslich ist. Zur Reinigung öfter mit Alkohol ausgekocht, bildet es nach dem Trocknen dunkelgelbe, krümelige Massen.

Analyse: 0,3259 g Sbst.: 0,1228 g K_2SO_4
0,2468 g Sbst.: 0,0926 g K_2SO_4
0,1960 g Sbst.: 0,0740 g K_2SO_4.

$C_{11}H_7O_3K$ Ber. K 17,31
Gef. K 16,92; 16,85; 16,95.

---

[1]) Berl. Ber. **37**, 4379; **39**, 2279.

Das Rubidiumsalz, wie das Kaliumsalz gewonnen, bildet feine, gelbe Nädelchen.

Analyse: 0,2294 g Sbst.: 0,1099 g Rb_2SO_4.

$C_{11}H_7O_3Rb$ Ber. Rb 31,37
Gef. Rb 30,67.

Das Cäsiumsalz wird ebenso erhalten.

Analyse: 0,1714 g Sbst.: 0,0944 g Cs_2SO_4.

$C_{11}H_7O_3Cs$ Ber. Cs 41,54
Gef. Cs 40,78.

Das Lithiumsalz erhält man, wenn eine heiße alkoholische Lösung von Acetyldiketohydrinden mit Lithiumcarbonat in kleinen Portionen versetzt und das gelbe Filtrat nach dem Erkalten mit Äther bis zur Trübung versetzt wird. Nach einigem Stehen scheidet sich das Salz als blaßgelber Niederschlag ab. Aus siedendem Alkohol erhält man es in großen schwach gelben Kristallen.

Analyse: 0,2996 g Sbst.: 0,0760 g Li_2SO_4
0,2000 g Sbst.: 0,0514 g Li_2SO_4.

$C_{11}H_7O_3Li$ Ber. Li 3,62
Gef. Li 3,24; 3,28.

Das Calciumsalz wird durch Calciumchloridlösung als gelber kristallinischer Niederschlag aus einer Natriumsalzlösung erhalten. Es enthält 3 Mol. Kristallwasser, die es bereits im Exsikkator abgibt.

Analyse: 0,1690 g Sbst.: 0,0500 g $CaSO_4$
0,3619 g Sbst.: 0,1093 g $CaSO_4$
0,2046 g Sbst.: 0,0584 g $CaSO_4$; 0,0242 H_2O.

$C_{22}H_{14}O_6Ca \cdot 3H_2O$ Ber. Ca 8,57 H_2O 11,54
Gef. Ca 8,72; 8,90; 8,35 H_2O 11,83.

Das Strontiumsalz entsteht auf gleiche Weise. Aus heißen verdünnten Lösungen kristallisiert es in feinen, gelben Nädelchen mit $3^1/_2$ Mol. Wasser.

Analyse: 0,1739 g Sbst.: 0,0597 g $SrSO_4$; 0,0212 g H_2O
0,1546 g Sbst.: 0,0528 g $SrSO_4$: 0,0187 g H_2O
0,1230 g Sbst.: 0,0423 g $SrSO_4$; 0,0142 g H_2O.

$C_{22}H_{14}O_9Sr \cdot 3^1/_2 H_2O$
Ber. Sr 16,70 H_2O 12,01
Gef. Sr 16,38; 16,29; 16,41 H_2O 12,19; 12,10; 11,54.

Das Bariumsalz wird ebenso erhalten und stellt, aus 60% Alkohol umkristallisiert, gelbe zu warzenförmigen Gebilden vereinigte Kristalle dar, die wasserfrei sind.

Analyse: 0,2071 g Sbst.: 0,0935 g Ba SO_4
0,0898 g Sbst.: 0,0394 g Ba SO_4.

$C_{22}H_{14}O_6Ba$ Ber. Ba 26,87 Gef. Ba 26,57; 26,23.

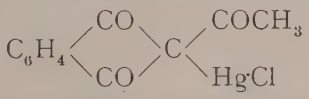
Das Silbersalz fällt als schleimige Masse aus, die weder in Wasser noch Alkohol löslich ist: es war nur sehr schwer rein zu erhalten und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Das Thalliumsalz entsteht wie das Lithiumsalz aus Acetyldiketohydrinden und Thalliumcarbonat. Aus viel 80%igem Alkohol umkristallisiert, erhält man es in feinen verfilzten Nädelchen, aus Wasser in großen Nadeln.

Analyse: 0,2418 g Sbst.: 0,2023 g TlJ
0,2228 g Sbst,: 0,1870 g TlJ

$C_{11}H_7O_3Tl$ Ber. Tl 52,18 Gef. Tl 51,58; 51,74.

Merkurichloridacetyldiketohydrinden.



ensteht analog wie Merkurichloridcarbonsäureester beim Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer Lösung des Natriumsalzes als feiner kristallinischer Niederschlag, ist aber nie ganz rein zu erhalten, sondern stets mit etwas Quecksilberoxyd verunreinigt. Die Analyse ergab stets einen um ca. 2% zu hohen Quecksilbergehalt

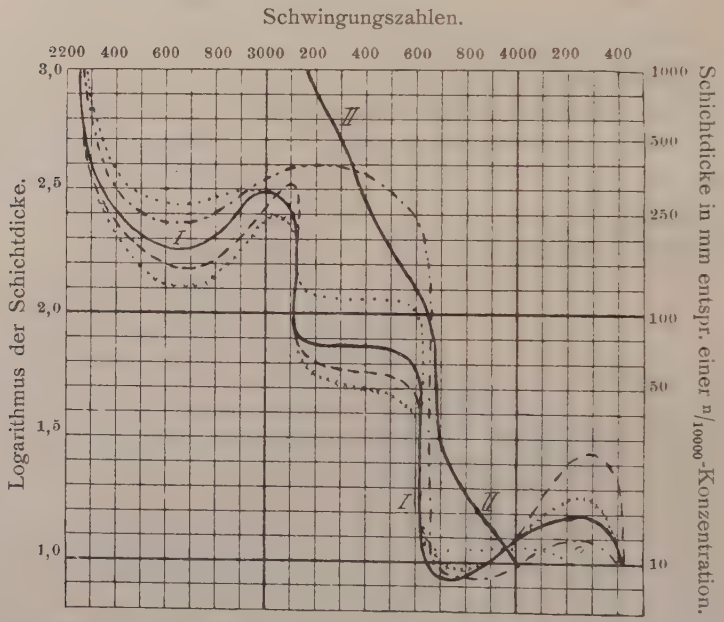
$C_{11}H_7O_3 \cdot HgCl$ Ber. H 47,34 Gef. Hg 49,00; 49,50.

Gegen Pyridin verhält es sich wie die entsprechende Verbindung aus dem Carbonsäureester.

Der optische Vergleich der Oxindonderivate und ihrer Salze.

Der Typus der echten farbigen Oxindonderivate kennzeichnet sich optisch nach Tafel II im Gegensatz zu dem nur allgemeinen absorbierenden der echten Dikethohydrinde durch stark selektive Absorption. Die Absorptionskurven der Formen des Oxindoncarbonsäureesters sind durch dessen

Tafel II.



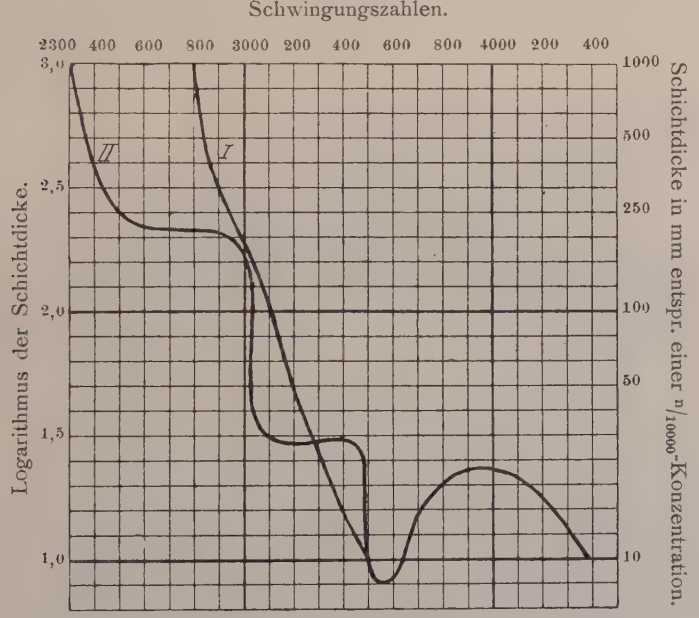
Punktkurve: Oxindoncarbonsäureester in Alkohol.
Punktstrichkurve: „ „ Chloroform.
Strichkurve: „ „ Wasser.
Volle Kurve I: Natriumsalz „ Alkohol.
Kreuzkurve: „ „ Wasser.
Volle Kurve II: Bromoxindoncarbonsäureester in Alkohol u. Chloroform.

Salze dargestellt, in denen dieser Typus stabilisiert ist, und durch zwei stark ausgesprochene Bänder nach außen, sowie durch ein fast ebenes mittleres Band charakterisiert. In Alkohol und Wasser, sowie bei An- und Abwesenheit überschüssigen Alkalis ist diese Salzkurve nahezu identisch, zeigt also, daß der dissoziierte und undissoziierte Anteil des Salzes auch hier optisch fast identisch ist oder daß durch bloße Ionisation die Lichtabsorption nicht merklich verändert wird.

Der freie Ester erweist sich dagegen optisch als ein durch Lösungsmittel verschiebbares Gleichgewicht zwischen Oxindon- und Diketohydrinden-Typus.

In wässriger und auch noch in Alkohollösung ist der Ester den Salzen so ähnlich, daß er darin als fast reine Enolform enthalten ist, während die viel hellere Chloroform-

Tafel III.



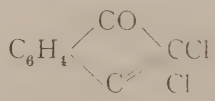
Kurve I: Acetyldiketohydrinden in Alkohol und Chloroform.
Kurve II: Natriumsalz in Alkohol.

lösung durch Fehlen des mittleren Bandes doch bereits merklich abweicht, also merkliche Mengen von Diketohydrindencarbonsäureester enthält.

Dagegen gehört der Carbonsäureester in seiner farblosen Bromverbindung zufolge der allgemeinen Absorption, die diese aufweist, dem Diketohydrindentypus an.

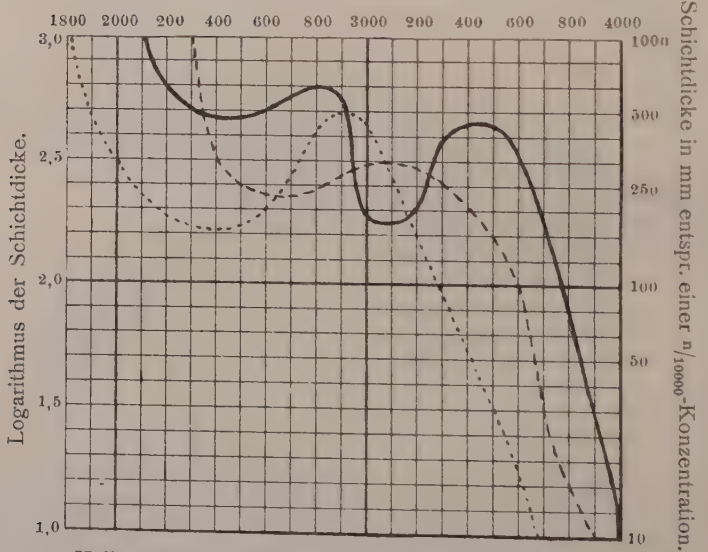
Tafel III zeigt, daß das allgemein absorbierende Acetyldiketohydrinden im Gegensatz zum Carbonsäureester ein echtes Diketohydrindenderivat ist, während die Salze desselben, natürlich durch intramolekulare Umlagerung gebildete, Enolformen sind, da deren Kurven der des Oxindoncarbonsäureesters und seiner Salze außerordentlich ähnlich sind.

Tafel IV zeigt die Kurve des Dichlorindons



Tafel IV.

Schwingungszahlen.



Volle Kurve: Dichlorindon in Alkohol.
Strichkurve: Benzoyloxindoncarbonsäureester in Alkohol.
Punktkurve: Benzoylphenyloxindon in Alkohol.

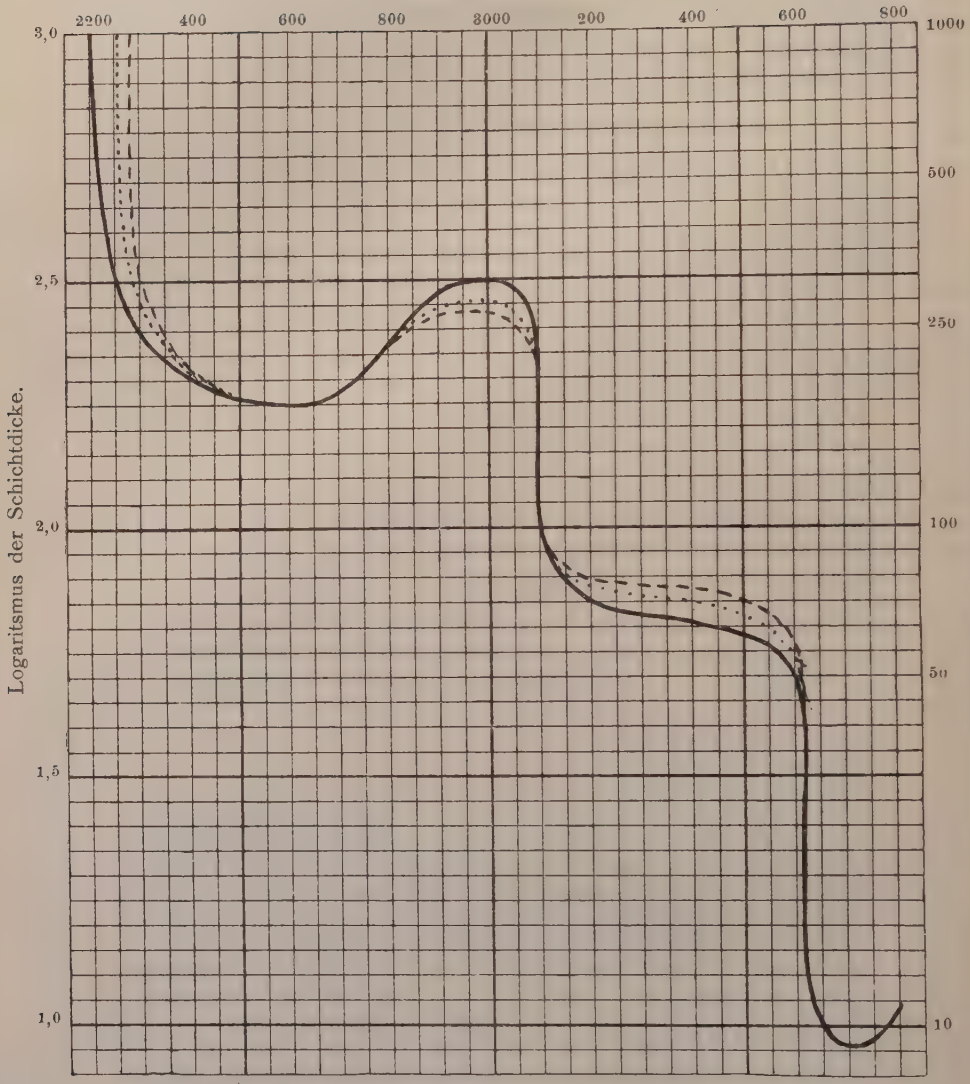
und des gelben isomerisierten Benzoyloxindoncarbonsäureesters wie des gelben Phenylbenzoyloxindons: alle drei sind als Verbindungen desselben Ringes auch optisch einander ähnlich.

III. Der exakte optische Vergleich der Salze aus Oxindoncarbonsäureester und Acetyldiketohydrinden

bezweckte festzustellen, ob und in wie weit die Absorption der farbigen undissoziierten Salze durch verschiedene, an sich farblose Kationen beeinflußt wird. Hierbei mußten natürlich wässrige Lösungen tunlichst ausgeschlossen werden, da diese ja bei genügender Verdünnung optisch identisch werden, d. i. nur die Farbe des gemeinsamen Anions besitzen. So wurden die vorher beschriebenen Ca-, Sr-, Ba-, Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Ag-, Tl-Salze vor allem in alkoholischer Lösung (nebenbei aber auch in wässriger Lösung) zunächst durch genaue Aufnahmen der Absorptionsspektren im unsichtbaren und sichtbaren Spektrum und sodann noch genauer durch Bestimmung der Mol.-Extinktionen verglichen, selbstverständlich aber erst dann, nachdem alle Salze so lange gereinigt waren, bis sie optisch konstant geworden waren, d. i. bis ihre Extinktionen sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderten.

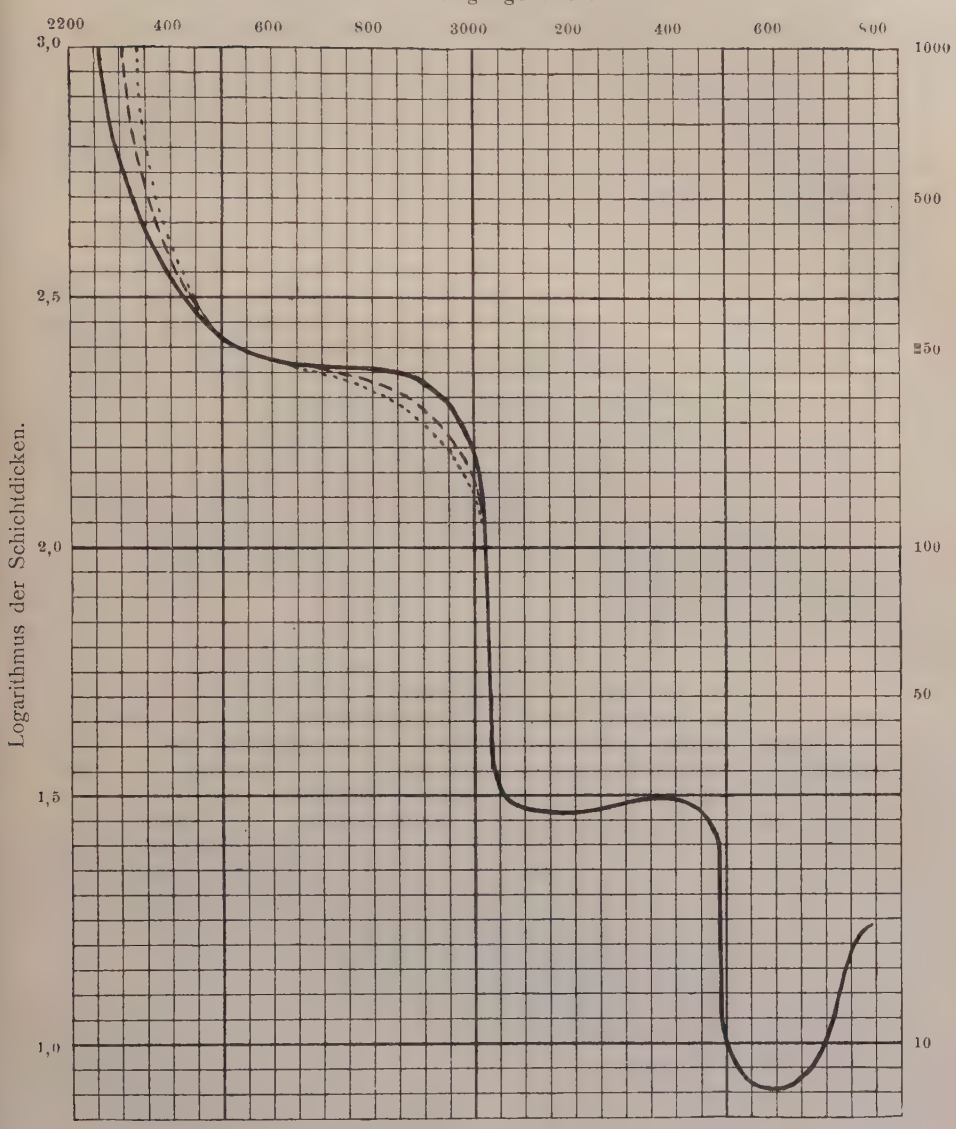
Absorptionskurven. Die Salze aus Oxindoncarbonsäureester sind, wie die folgenden Tafeln und Tabellen zeigen, von den Acetyloxindonsalzen natürlich deutlich unterschieden. Aber die 10 Salze des Carbonsäureesters weisen unter einander ebenso wie die des Acetylderivates in Äthylalkohol optisch nur sehr geringe, immerhin aber doch noch so deutliche Unterschiede auf, daß die Differenzen keineswegs auf Versuchsfehler, sondern nur auf die spezielle Natur des Kations zurückgeführt werden kann. Die Absorptionskurven, die für alle Salze in üblicher Weise ermittelt wurden (photographisch), liegen so nahe bei einander, daß in den folgenden Tafeln nur die extremsten — die der Cs- und Ca-Salze und

Tafel V.



Volle Kurve: Cäsiumoxindoncarbonsäureester in Alkohol.
Punktkurve: Lithiumoxindoncarbonsäureester in Alkohol.
Strichkurve: Calciumoxindoncarbonsäureester in Alkohol.

Tafel VI.



Volle Kurve: Cäsiumacetyloxindon in Alkohol.
Strichkurve: Lithiumacetyloxindon in Alkohol.
Punktkurve: Calciumacetyloxindon in Alkohol.

der etwa in der Mitte stehenden Li-Salze — aufgenommen worden sind; alle übrigen schieben sich zwischen diese ein und zwar genau im Sinne folgender Reihenfolge der Anionen

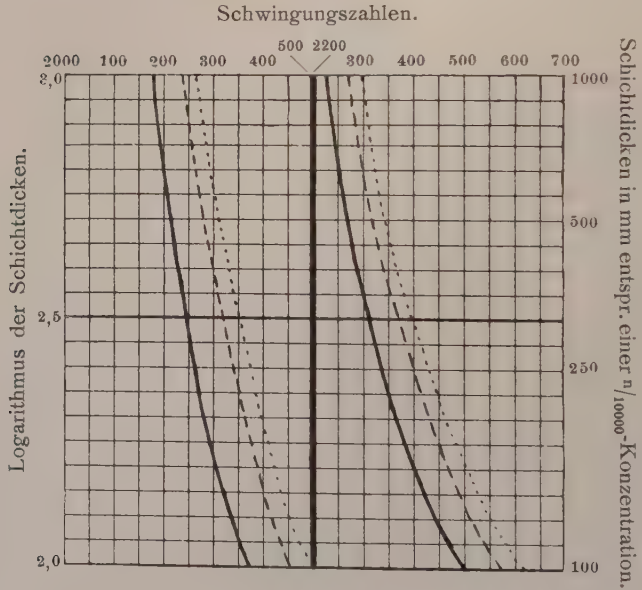
Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs.

Dies wird durch die Tafel V für die Salze aus Oxindoncarbonsäureester, durch Tafel VI für die Salze aus Acetyloxindon im ultravioletten und durch Tafel VII A u. B im sichtbaren Spektrum illustriert.

Tafel VII.

Absorption der Alkohollösungen im sichtbaren Spektrum

A. der Salze aus Oxindoncarbonsäureester. B. der Salze aus Acetyloxindon.



A. Volle Kurve: Cs-Salz.
Strichkurve: Li-Salz.
Punktkurve: Ca-Salz.

B. Volle Kurve: Cs-Salz.
Strichkurve: Li-Salz.
Punktkurve: Ca-Salz.

Noch übersichtlichere Resultate ergab die Bestimmung der Molekularextinktionen

$$ME = \frac{E}{C} = \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Molekulare Konzentration}}$$

mittels des Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers und einer Quecksilberlampe als Lichtquelle. Die Messungen geschahen ausschließlich für die blaue Quecksilberlinie $\lambda = 436$, da die zu untersuchenden Lösungen im Gelb und Grün zu wenig absorbierten und die violette Linie sehr lichtschwach ist.

Die Messungen wurden öfter zu den verschiedensten Zeiten wiederholt und jedesmal an Präparaten verschiedener Herkunft und in den verschiedensten Konzentrationen bei den entsprechenden Schichtdicken. Das Beersche Gesetz erwies sich bei sämtlichen Salzen wie auch beim freien Carbonsäureester in alkoholischen und wässrigen Lösungen als gültig.

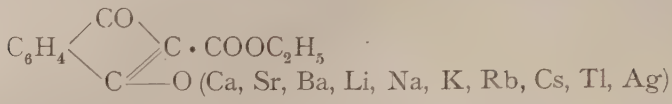
Auch für die Salze des Acetyldiketohydrindens, deren wässrige Lösungen bei Alkaliüberschuß beständig sind, galt sowohl bei geringem als auch starkem Alkaliüberschuß das Beersche Gesetz.

Tabelle I. M.-E. von Oxindoncarbonsäureester.

Schichtdicke:	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{250}$	$\frac{n}{250}$	$\frac{n}{1250}$	Mittelwert
Konzentration	1 mm	1 mm	1 mm	1 cm	2 cm	
In Wasser	—	—	500	495	494	496
In Alkohol	360	363	355	351	360	358
In Chloroform	355	360	360	358	364	360

Diese Werte bestätigen, was die Kurven auf Tafel II für größere Spektralbezirke zeigen, daß der Ester Keto-Enol-Gleichgewichte bildet, die sich je nach der Materie der Lösungsmittel verschieben.

Die Molekularextinktionen der Salze des Oxindoncarbonsäureesters,



in vollkommen absolutem Alkohol, einem nur schwach dissoziierendem Medium, zeigen nach Tabelle II, daß die Farbintensität vom Calciumsalz ab steigt und im Caesiumsalz ihr Maximum erreicht.

Tabelle II.

M.-E. der Salze des Oxindoncarbonsäureesters in Alkohol.

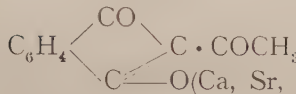
Konzentration:	$\frac{n}{250}$	$\frac{n}{1250}$	$\frac{n}{1250}$	$\frac{n}{2500}$	$\frac{n}{5000}$	Mittel-	Steigungs-
Schichtdicke:	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	10 cm	wert	Verhältnis
Ca-Salz	—	340	350	345	348	343	1
Sr- „	—	352	343	340	349	346	1
Ba- „	—	360	363	350	351	356	1,03
Li- „	—	424	412	417	430	421	1,22
Na- „	486	499	495	500	497	495	1,44
K- „	514	520	512	520	522	517	1,50
Rb- „	530	522	535	540	529	531	1,54
Cs- „	600	612	608	620	630	612	1,77
Tl- „	518	520	522	520	524	521	1,51
Ag- „	528	526	530	532	524	528	1,54

In wässrigen Lösungen ist, wie zu erwarten, nach Tabelle III nur eine sehr geringe, fast innerhalb der Versuchsfehler liegende optische Verschiedenheit zu bemerken; wenigstens zwischen Na-, K- und Tl-Salz; nur die Lösung des Lithiumsalzes scheint etwas schwächer farbig zu sein. Mit überschüssigem Alkali konnten die Lösungen nicht optisch untersucht werden, da die Salze rasch verseift werden.

Tabelle III. In Wasser.

Konzentration:	n/50	n/100	n/250	n/250	n/1250	n/1250	n/2500	n/5000	Mittelwert
Schichtdicke:	1 mm	1 mm	1 mm	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	10 cm	
Li-Salz	—	490	500	493	486	494	502	490	493
Na- „	514	517	515	530	520	510	530	520	520
K- „	518	512	528	530	518	520	503	519	518
Tl- „	—	523	530	533	528	524	526	528	525

Die Salze aus Acetyloxindon



verhalten sich nach Tabelle IV genau zu einander wie die des Carbonsäureesters. Auch hier findet sich das Maximum der Absorption beim Cäsium, das Minimum beim Calcium.

In Wasser absorbieren auch hier alle Salze gleich. Tabelle V. Eine Ausnahme macht auch wiederum das Lithiumsalz. Mit einem Überschuß von Alkali gemessen, erhält man dieselben Werte für die reine wässrige Lösung. Tabelle VI. Das Beersche Gesetz ist also auch hier voll gültig.

Tabelle IV.

M.-E. der Salze des Acetyldiketohydrindens in Alkohol.

Konzentration:	n/100	n/1000	n/1000	n/2500	n/5000	Mittelwert	Steigungs-Verhältnis
Schichtdicke:	1 cm	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm		
Ca-Salz	—	214	220	226	217	219	1
Sr- „	—	230	227	232	231	231	1,05
Ba- „	—	230	238	240	236	236	1,07
Li- „	259	263	255	250	258	257	1,17
Na- „	325	330	328	325	322	326	1,48
K- „	339	338	333	325	340	335	1,52
Rb- „	329	327	329	343	341	336	1,52
Cs- „	390	409	393	383	395	394	1,79
Tl- „	—	325	328	337	330	330	1,50

Tabelle V. In Wasser.

Konzentration:	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{250}$	$\frac{n}{1250}$	$\frac{n}{2500}$	$\frac{n}{5000}$	Mittelwerte
Schichtdicke:	1 mm	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	
Sr-Salz	—	400	388	390	384	390
Li- „	—	347	350	358	350	351
Na- „	388	385	390	382	380	383
Cs- „	383	391	387	380	390	387
Tl- „	389	385	381	390	394	388

Tabelle VI. In Wassser + 1 u. 10 Mol. Alkaliüberschuß.

Konzentration:	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{250}$	$\frac{n}{1250}$	$\frac{n}{2500}$	$\frac{n}{5000}$	Mittelwerte
Schichtdicke:	1 mm	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	
Na-Salz	388	383	384	383	385	385
K- „	384	385	387	390	384	385

Vergleicht man nun die Tabellen beider Salzreihen, so sieht man, daß die Resultate der Photographien im ultravioletten und sichtbaren Spektrum durch sie vollkommen bestätigt werden. Es findet bei beiden Reihen in Alkohollösung eine ständige Zunahme von Calcium bis zum Cäsium statt und zwar in beiden Fällen im Sinne der elektrochemischen Skala

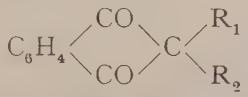
Ca, Sr, Ba—Li; —Na—K, Rb, Cs.

Die Salze des Acetyldiketohydrindens absorbieren weniger als die des Oxindoncarbonsäureesters. Jedoch steigt in beiden Fällen die auxochrome Wirkung der Metalle in demselben Verhältnis, wie dies leicht ersichtlich ist, wenn man die am Schlusse der Tabellen II und IV befindlichen Verhältniszahlen vergleicht. Dieselben sind erhalten, indem beide Reihen auf die kleinste Mol.-Extinktion (die der Calciumsalze als Einheit) bezogen worden sind.

Zusammenfassung.

Aus den vorangehenden Versuchen ergibt sich folgendes:

Alle echten, strukturell unveränderlichen, also nicht isomerisierbaren Diketohydrindene



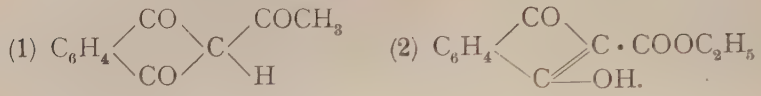
sind farblos oder höchstens (in Form der Jodderivate) schwach gelb; sie zeigen sämtlich, einschließlich der Jodderivate, nur allgemeine Absorption und sehr ähnlich verlaufende Kurven.

Die Größe der Verschiebung dieser Kurven vom ultravioletten nach dem sichtbaren Spektrum zu ist ein Maß für die auxochrome Wirkung der Substituenten.

Wie der Vergleich von Methyl- und Phenyldiketohydrinden mit ihren Monohalogenderivaten zeigt, wirken Halogene in der bekannten Reihenfolge Cl, Br, J zunehmend auxochrom; ebenso wirkt auch Phenyl stärker als Methyl. Auffällig ist nur, daß das zweite Halogen in den Dihalogenderivaten keine merkliche auxochrome Wirkung mehr ausübt, wogegen Benzoyl hier eine solche erkennen läßt.

Sehr wesentlich und ein gutes Beispiel für die Möglichkeit der Konstitutionsbestimmung auf optischem Wege ist die konstitutive Verschiedenheit von Acetyldiketohydrinden und sogen. Diketohydrindencarbonsäureester. Das Acetylderivat ist, obgleich schwach gelb, in allen indifferenten Lösungen zufolge seiner allgemeinen Absorption ein echtes Diketohydrinden (1), der Ester dagegen wegen seiner typischen

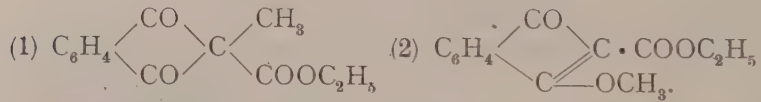
selektiven Absorption in Alkohol tatsächlich ein Enol, also Oxindoncarbonsäureester (2)



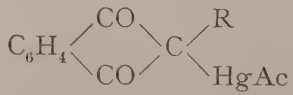
Streng genommen, findet sich natürlich bei diesen tautomeren H-Verbindungen stets ein Gleichgewicht vor. So ist das Gleichgewicht nur praktisch im Acetylderivat fast vollständig auf die Seite des Ketons im Ester weitgehend auf die des Enols verschoben. Dies läßt sich auch optisch durch den Einfluß der Lösungsmittel auf die Farbe und Absorption nachweisen. Wasser verschiebt das Gleichgewicht nach der farbigen Enolform, indifferente Medien nach der farblosen Ketonform.

Die den beiden Typen entsprechenden Isomeren konnten nicht isoliert werden; es ist im Gegenteil die Literaturangabe von der Existenz eines farblosen und eines gelben Acetyldiketohydrindens dahin zu berichtigen, daß nur eine und zwar die schwach gelbliche Form besteht.

Wohl aber gelang es wenigstens, aus Oxindoncarbonsäureester durch Alkylierung außer dem stabilen, farblosen Diketoester (1) auch einen gelben labilen, echten Enolester (2) nachzuweisen, (wenn auch nicht rein zu erhalten) der sich äußerst leicht verseift oder isomerisiert.



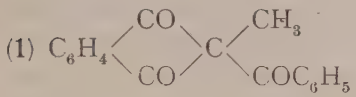
Die Salze des Oxindoncarbonsäureesters und Acetyldiketohydrindens sind, mit Ausnahme der farblosen Quecksilberverbindungen, die dem farblosen Ketontypus, d. i. der Formel

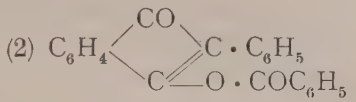


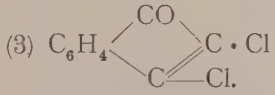
(Ac = Säureradikal) entsprechen, sämtlich gelb.

Alle Lösungen dieser Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, des Silbers und Thalliums aus Oxindonester und Acetyldiketohydrinden absorbieren sehr stark selektiv und geben sogar überaus ähnliche, nur minimal abweichende Kurven, die fast wie die der Alkohollösung des freien Carbonsäureesters verlaufen. Da das Acetylderivat umgekehrt nur allgemein absorbiert, so wird hierdurch seine Ketonnatur bestätigt, bezw. seine Umlagerung bei der Salzbildung nachgewiesen.

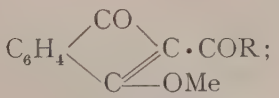
Einen ähnlich bemerkenswerten optischen und demnach strukturellen Unterschied zeigen die Benzoylderivate aus Methyldiketohydrinden und aus Phenyldiketohydrinden. Ersteres ist farblos und absorbiert allgemein, ist also echtes Benzoyldiketohydrinden (1), letzteres ist tief orange und absorbiert stark selektiv, ist also ein Benzoyloxindon (2) und besitzt als solches auch optisch eine gewisse Ähnlichkeit mit Dichlorindon (3)



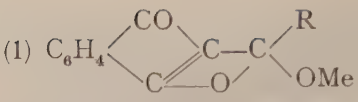


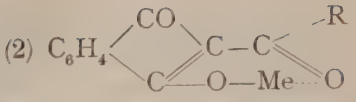


Optisch relativ verschieden vom Dichlorindon sind aber alle Salze aus Acetyldiketohydrinden und aus Oxindoncarbonsäureester, also die Salze von der Strukturformel

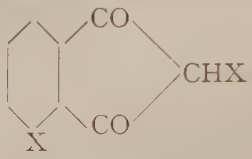


denn sie besitzen eine noch viel ausgesprochenere selektive Absorption, d. i. viel tiefere Banden. Dies deutet darauf hin, daß die obige Strukturformel der Oxindonsalze noch zu modifizieren ist; und zwar entweder zu einer neuen Strukturformel (1), oder, was wahrscheinlicher ist, zu einer Nebenvalenzformel (2)

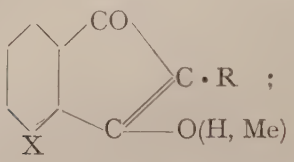
(1) 

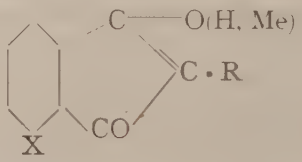
(2) 

Ein Versuch, aus Diketohydrindenen von unsymmetrischer Struktur und zwar vom Typus

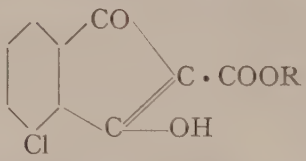


zwei verschiedene Oxindonderivate, bezw. Salze





darzustellen und dieselben chemisch und optisch zu vergleichen, war erfolglos. Denn der aus Chlorphtalsäureester durch Kondensation mit Essigester erhaltene 4-Chloroxindoncarbonsäureester



konnte ebenso wie seine Salze nur in einer einzigen Form erhalten werden.

Ein bemerkenswertes Resultat von allgemeinerem Interesse hat der exakte optische Vergleich der Salze aus dem Ester und Acetylderivat ergeben.

Im Gegensatz zur Polychromie vieler Salze aus anderen isomerisierbaren Säuren z. B. aus Nitrophenolen, Violursäuren und anderen Oximidoketonen sind alle diese Salze „monochrom“ (gleichfarbig) gelb. Sie besitzen also denselben Chromophor oder dieselbe Konstitution. Dennoch zeigen beide Salzreihen in Alkohollösung je nach der Natur der Metalle sehr kleine, aber so regelmäßige Änderungen der

Mol.-Extinktionen und auch der Absorptionskurven, daß diese Differenzen keinem Versuchsfehler, sondern nur der spezifischen Wirkung der Anionen zugeschrieben werden können, wie folgende 2 Tabellen der Mol.-Extinktionen für $\lambda = 436$ zeigen.

Tabelle I. Carbonsäureestersalze.

Metalle:	Ca	Sr	Ba	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl	Ag
MEλ=436	343	346	356	421	495	517	531	612	520	528

Tabelle II. Acetyldiketohydrindensalze.

Metalle:	Ca	Sr	Ba	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
MEλ = 436	219	230	236	257	326	335	336	394	330

Wie regelmäßig diese Zunahme ist, erkennt man noch deutlicher, wenn man beide Reihen auf die kleinste Mol.-Extinktion (die der Calciumsalze) als Einheit bezieht:

Metall	Ca	Sr	Ba	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl	Ag
Aus Carbonsäureester	1	1	1,03	1,22	1,44	1,50	1,54	1,77	1,51	1,54
Aus Acetyldiketohydrinden	1	1,05	1,07	1,17	1,48	1,52	1,52	1,79	1,50	—

Wie man sieht, ist die Reihenfolge der Salze dieselbe, wie die des elektrochemischen Charakters oder der Elektroaffinität der betreffenden Metalle. Es ist also hiermit der nicht unwichtige Satz nachgewiesen:

Die Lichtabsorption der farbigen Alkali- und Erdalkalisalze von Oxindonderivaten wächst entsprechend ihrer Elektroaffinität.

Noch merkwürdiger ist, daß diese beiden Eigenschaften einander fast proportional zu sein scheinen. Denn wie die Reihe der Metalle Ca, Sr, Ba, Li: Na, K, Rb, Cs sich be-

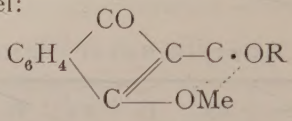
kanntlich nach deren chemischem Verhalten folgendermaßen gliedert:

Ca, Sr, Ba—Li; —Na—K, Rb, Cs,

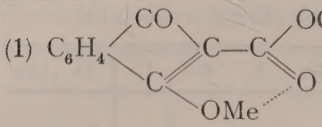
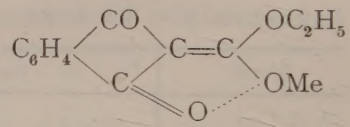
so gliedert sie sich auch optisch:

Die Absorption der Salze wächst nur wenig vom Ca über Sr zu Ba, von da relativ stark und fast in gleichen Sprüngen vom Ba zum Li und vom Li zum Na, während der Zuwachs zum K und vom K zum Rb geringer und nur vom Rb zum Cs wieder sehr erheblich ist.

Vielleicht sind diese Erscheinungen mit Hilfe der Nebenvalenzformel:



so zu deuten, daß die Metalle ihre Nebenvalenzen um so stärker betätigen, je positiver sie sind, oder daß die Salze Gleichgewichte zwischen den beiden Strukturnebenvalenzisomeren

(1)  (2) 

darstellen, die sich proportional der Elektroaffinität der Metalle verschieben.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Wilhelm Erdmann Gajewski, bin am 13. Oktober 1885 als Sohn des Lehrers Wilhelm Gajewski und seiner Gemahlin Wilhelmine zu Pillau in Ostpreußen geboren und evangelischer Konfession.

Vom 1. April 1895 bis 1. April 1901 besuchte ich die Realschule zu Pillau, die ich mit dem Zeugnis der Reife für Obersekunda verließ. Am 1. April 1902 trat ich in die Adler-Apotheke zu Pillau als Lehrling ein. Nach dreijähriger Lehrzeit bestand ich das Vorexamen mit der Note I, worauf ich nach Erfurt in die Schwan-Apotheke ging, wo ich ein Jahr verweilte, um dann im April 1906 zum Studium nach Leipzig zu gehen. Hier bestand ich im vierten Semester, im Wintersemester 1907/08, das erste Verbandsexamen, im darauffolgenden Sommersemester, am 18. Mai, die pharmazeutische Staatsprüfung mit der Note I. Seitdem bin ich als Ausgabeassistent am Laboratorium des Herrn Geh.-Rats Prof. Dr. Hantzsch tätig, unter dessen Leitung ich auch meine Arbeit ausführte. Meine Lehrer waren außerdem die Herren Professoren Beckmann, Boehm, Pfeffer, Stobbe, Wiener.